

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 271 512 A1

4(51) C 07 C 119/06

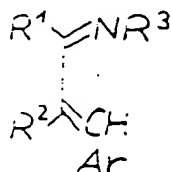
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 314 724 4	(22)	14. 04. 88	(44)	08. 09. 89
(71)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, 4200, DD				
(72)	Hartmann, Horst, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Weber, Michael, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Arylidenketonimininen primärer Amine				

(56) Arylidenketonimine, Heterobutadiene,  $\alpha$ -Methylenketone, primäre Amine, aromatische Aldehyde, Stickstoffheterocyclen, Pharmazeutika, Farbstoffe, katalytisch aktive Metallkomplexe, optische Sensibilisatoren

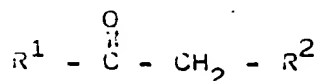
(7) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Arylidenketonimininen primärer Amine. Derartige Verbindungen haben Bedeutung als Synthesebausteine für Stickstoff enthaltende Heterocyclen, die ihrerseits etwa in der Pharmazoutika, Farbstoffe oder Farbstoffzwischenprodukte genutzt werden können, für katalytisch aktive Metallkomplexe sowie der Zwischenprodukte für optische Sensibilisatoren. Das Verfahren beruht erfindungsgemäß auf der Umsetzung von  $\alpha$ -Methylenketone mit primären Aminen und aromatischen Aldehyden in oder ohne ein Lösungsmittel zu den Arylidenketonimininen primärer Amine des Typs IV.



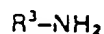
IV

**Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von Arylidenketonimininen primärer Amine, gekennzeichnet dadurch, daß  $\alpha$ -Methylenketone des Typs I



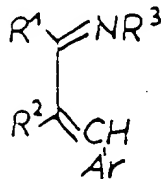
worin  $R^1$  und  $R^2$  Aryl- oder Alkylreste oder gemeinsam einen Cycloalkylidenrest,  $R^2$  auch Wasserstoff, bedeuten können, mit primären Aminen des Typs II



wobei  $R^3$  einen Alkyl- oder Arylrest darstellt, in Gegenwart aquimolarer Mengen eines aromatischen Aldehyds des Typs III



ohne oder in einem Lösungsmittel zu den Arylidenketonimininen primärer Amine der allgemeinen Formel IV



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und Ar die o.g. Bedeutung besitzen, umgesetzt werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Arylidenketonimininen (Chalkonimininen) primärer Amine. Derartige Verbindungen haben Bedeutung als Synthesebausteine für Stickstoff enthaltende Heterocyclen, die ihrerseits etwa als Pharmazeutika und Farbstoffe bzw. Farbstoffzwischenprodukte genutzt werden können, für katalytisch aktive Metallkomplexe sowie als Zwischenprodukte für optische Sensibilisatoren.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

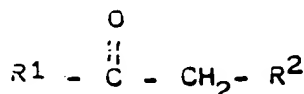
Arylidenketonimino primärer Amine sind bislang nur und in geringer Vielfalt durch Umsetzung von Arylidenketonen mit primären Aminen dargestellt worden: A. T. MASON, [Ber. dt. Chem. Ges. 20, 270 (1887)]; A. SENIER, P. H. GALLEGHER, [J. Chem. Soc. 113, 28 (1918)]; vgl. Zusammenfassung in D. L. BOGER, [Tetrahedron 39, 2869 (1983)].

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, die Arylidenketonimino primärer Amine auf neue Weise in großer Vielfalt aus leicht verfügbaren Ausgangsstoffen und in guter Ausbeute und hoher Reinheit darzustellen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es, die Arylidenketonimininen primärer Amine in großer Vielfalt, guten Ausbeuten und hoher Reinheit aus leicht verfügbaren Ausgangsstoffen zugänglich zu machen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß  $\alpha$ -Methylenketone des Typs I



worin  $R^1$  und  $R^2$  Aryl- oder Alkylreste oder gemeinsam einen Cycloalkylidenrest,  $R^3$  auch Wasserstoff bedeuten können, mit primären Aminen des Typs II



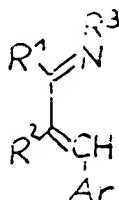
II,

wobei  $R^1$  einen Aryl- oder Alkylrest darstellt, in Gegenwart äquimolarer Mengen eines aromatischen Aldehyds des Typs III



III

ohne oder in einem Lösungsmittel zu den Arylidenketoniminen primärer Amine der allgemeinen Formel IV



IV,

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und Ar die obengenannte Bedeutung haben, umgesetzt werden.

Nachstehend wird die Erfindung anhand der in Tabelle 1 aufgeführten Ausführungsbeispiele erläutert, die nach folgenden Varianten dargestellt wurden.

Variante A

0,01 mol eines  $\alpha$ -Methylketons des Typs I, 0,01 mol eines primären Amins des Typs II und 0,01 mol eines aromatischen Aldehyds von Typ III werden gemeinsam in 50–150 ml Toluol, Benzen oder Chloroform gelöst bzw. suspendiert und gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Mengen einer Hilfsbase, etwa Triethylamin, Natriumacetat oder Kalium-tert.-butanolat oder in Gegenwart katalytischer Mengen 4-Toluensulfonsäure am Wasserabscheider 4–18 Stunden erhitzt, bis sich 3,6 ml  $H_2O$  abgeschieden haben. Danach wird die Mischung abgekühlt, festes Reaktionsprodukt abgesaugt und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert; flüssige Produkte werden im Vakuum fraktioniert.

Tabelle 1 Hergestellte Arylidenketonimine primärer Amine

$R^1$	$R^2$	$R^3$	Ar	Ausb. %	Variante	Fp/°C
$CH_3$	H	iso-propyl	Phenyl	40	A	Öl
$CH_3$	H	phenyl	Phenyl	42	A	45
$CH_3$	H	n-butyl	Phenyl	56	A	Öl
$CH_3$	H	allyl	Phenyl	81	A	Öl
Ph	H	n-butyl	Phenyl	43	A	Öl
Ph	H	iso-propyl	Phenyl	40	B	135
Ph	H	allyl	Phenyl	62	B	Öl
$-(CH_2)_6-$		n-butyl	Phenyl	100	A	107
$-(CH_2)_6-$		phenyl	Phenyl	100	B	118
$-(CH_2)_6-$		iso-propyl	Phenyl	85	A	113
$-(CH_2)_6-$		allyl	Phenyl	95	B	Öl
$-(CH_2)_6-$		phenyl	4-Anisyl	95	A	143

Variante B

Analog Variante A es wird ohne Lösungsmittel und Hilfsbase gearbeitet. Die Produkte werden durch Umkristallisation aus dem angegebenen Lösungsmittel oder durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.